

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1)Publication number : 04-305052

(43)Date of publication of application : 28.10.1992

(51)IntCl

C04B 35/10
C01F 7/02
C01G 25/00
C04B 35/00

(21)Application number : 03-093424

(71)Applicant :

MITSUBISHI MATERIALS CORP

(22)Date of filing : 29.03.1991

(72)Inventor :

TAKANO TOSHIYUKI

(54) ALPHA-ALUMINA-ZIRCONIA CLAD POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a fine α -alumina-zirconia clad powder with the surface of the α -alumina powder coated with zirconia.

CONSTITUTION: An α -alumina powder or a γ -alumina powder is mixed into alcohol, a zirconium alkoxide is further added, and the mixture is aged. The aged material is hydrolyzed, freed of the solvent, dried and then cabined to produce an α -alumina-zirconia clad powder with the surface of α -alumina coated with zirconia.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/10	E	8924-4G		
C 0 1 F 7/02	Z	9040-4G		
C 0 1 G 25/00		7158-4G		
C 0 4 B 35/00	B	8924-4G		

審査請求 未請求 請求項の数4 (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平3-93424	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月29日	(72) 発明者	高野 俊行 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱マテリアル株式会社中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 富田 和夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 α-アルミナ-ジルコニア複合粉末およびその製造法

(57) 【要約】

【目的】 α-アルミナ粉末の表面にジルコニアを被覆した微細なα-アルミナ-ジルコニア複合粉末を提供する。

【構成】 α-アルミナ粉末またはγ-アルミナ粉末をアルコールに混合し、さらにジルコニウムアルコキシドを添加して熟成し、ついで、加水分解、溶媒除去および乾燥の各工程を経たのち焼成することによりα-アルミナの表面にジルコニアが被覆されているα-アルミナ-ジルコニア複合粉末を製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -アルミナ粉末の表面に、ジルコニア膜を被覆してなることを特徴とする α -アルミナ-ジルコニア複合粉末。

【請求項2】 上記 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の平均粒径は0.03~0.2 μ mの範囲内にあり、かつ上記ジルコニア膜は0.1~10重量%を平均膜厚：0.01 μ m以下で被覆することを特徴とする請求項1記載の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末。

【請求項3】 γ -アルミナ粉末を金属アルコキシドの可溶な非水溶媒に混合したのち、さらにジルコニウムアルコキシドを混合して熟成させ、ついで、加水分解、溶媒除去および乾燥の各工程を経たのち、上記 γ -アルミナが α -アルミナに変態する温度で焼成することを特徴とする α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の製造法。

【請求項4】 α -アルミナ粉末を金属アルコキシドの可溶な非水溶媒に混合したのち、さらにジルコニウムアルコキシドを混合して熟成させ、ついで、加水分解、溶媒除去および乾燥の各工程を経たのち、水酸化ジルコニウムが脱水する温度で焼成することを特徴とする α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、例えば粉末冶金法により切削工具などを製造するために用いるジルコニア被覆 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に、アルミナ-ジルコニア系セラミックスを製造するには、 α -アルミナ粉末およびジルコニア粉末を原料粉末とし、さらに α -アルミナ粉末の粒成長を抑制するための粒成長抑制剤粉末（例えば、MgO、 Y_2O_3 、 Cr_2O_3 、NiOなど）を添加してこれらの粉末を均一に混合し、プレス成形して圧粉体とし、この圧粉体を焼結し、さらに必要に応じて熱間静水圧プレスなどを施すことにより製造されていた。

【0003】上記 α -アルミナ粉末とジルコニア粉末を均一に混合するには長時間の攪拌混合操作を行わなければならないために、予め α -アルミナ粉末にジルコニア粉末が均一分散している α -アルミナ-ジルコニア複合粉末を化学的に直接製造する方法も提案されている（例えば、郭ら、日本セラミックス協会、第10回高温材料基礎討論会予稿集、1990年、第54~58ページ参照）。

【0004】これら α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の製造法は、オキシ塩化ジルコニウムとアンモニア水溶液または尿素水溶液の加水分解法により、 α -アルミナ粉末表面に非晶質水酸化ジルコニウムを析出させ、ついで750℃で仮焼するものであり、この方法で製造された α -アルミナ-ジルコニア複合粉末は、 α -アルミナ

粉末の間にジルコニア粒子が均一分散している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記公知の方法で製造された α -アルミナ-ジルコニア複合粉末は、 α -アルミナ粒子間にジルコニア粒子が均一分散しているために、混合に要する時間を大幅に短縮することができるけれども、上記公知の方法で製造された α -アルミナ-ジルコニア複合粉末は凝集を起こして微細な粉末とはならず、またこの α -アルミナ-ジルコニア複合粉末を原料として焼結する際に α -アルミナ粉末の局所的な粒成長が著しく、この粒成長を避けるために粒成長抑制剤などを添加してもよいが、上記粒成長抑制剤を添加して得られた α -アルミナ-ジルコニア系セラミックスは、抗折強度および破壊靱性が低い、という課題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者は、粒成長抑制剤を添加しなくても焼結時に α -アルミナ粉末の粒成長を起こすことがなくまた攪拌混合粉碎に長時間かけても達成できない0.2 μ m以下の微細粉末を得るべく、さらにその粉末より得た微細な焼結体組織構造の結果、従来実現できなかった高い抗折強度および高い破壊靱性値を有する α -アルミナ-ジルコニア系セラミックスを製造することのできる粉末を開発すべく研究を行った結果、 α -アルミナ粉末の表面をジルコニアで被覆してなる微細な α -アルミナ-ジルコニア複合粉末は、 α -アルミナ粉末の表面がジルコニアで被覆されているために、焼結時の α -アルミナ粉末の粒成長が抑制され、この α -アルミナ-ジルコニア複合粉末を用いて得られた焼結体は緻密な組織を有するとともに、抗折強度および破壊靱性が大幅に向上する、という知見を得たのである。

【0007】この発明は、かかる知見にもとづいてなされたものであって、（1） α -アルミナ粉末の表面にジルコニアを被覆してなる α -アルミナ-ジルコニア複合粉末、（2） α -アルミナまたは γ -アルミナ粉末を金属アルコキシドの可溶な非水溶媒に混合したのち、さらにジルコニウムアルコキシドと混合して熟成させ、ついで、加水分解、溶媒除去および乾燥させたのち焼成する α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の製造法、に特徴を有するものである。

【0008】この場合、 γ -アルミナの代りに、熱処理後 α -アルミナに変態しうるアルミナ多形体であってもよく、またアルミニウムのアンモニウムミョウバン塩などから α -アルミナを作る途中でできる中間体であってもよい。

【0009】この発明の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末は、平均粒径が0.03~0.2 μ mの範囲内にあり、 α -アルミナ粉末の表面に、膜厚：0.01 μ m以下のジルコニア膜を0.1~10重量%被覆してなることが好ましい。

【0010】 α -アルミナ粉末表面に存在するジルコニア膜の厚みが平均膜厚で0.01 μ mを越えると、重量換算ではジルコニアの重量比が10重量%を越え、このようにジルコニアの量が増加すると、焼結体の硬さが低下し、この焼結体を切削工具として用いた場合に摩耗量が大きく、寿命の向上が少ないという結果も得られたためである。

【0011】一方、ジルコニアが0.1重量%未満では、 α -アルミナ粉末粒子表面のジルコニアの分布が不均一になり、焼結時にジルコニアの少ない部分で選択的に焼結が進み、全体の焼結が完了するときは、焼結の先行した部分が異常粒成長してしまうので好ましくない。

【0012】つぎに、この発明の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の製造方法を詳細に説明する。

【0013】この発明の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の製造に用いる原料粉末は、平均粒径：0.01～0.1 μ mを有する α -アルミナ粉末、 γ -アルミナ粉末、または α -アルミナと γ -アルミナの中間物質粉末であるが、平均粒径：0.01～0.1 μ mのサイズのア
ルミナ粉末としては γ -アルミナ粉末が最も入手しやすいところから、 γ -アルミナ粉末を用いるのが工業的には好ましい。しかし、平均粒径：0.01～0.1 μ mのサイズの α -アルミナ粉末が容易に入手できるならば、 α -アルミナ粉末を原料粉末とする方が好ましい。

【0014】そこで、まず γ -アルミナ粉末を原料粉末としてこの発明の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末を製造する方法について説明する。

【0015】平均粒径：0.01～0.1 μ mの γ -アルミナ粉末と金属アルコキシドの可溶性非水溶媒（水以外の溶媒）を用意し、配合比が、
 γ -アルミナ粉末：非水溶媒＝1：1～1：50（重量比）、
となるように配合し、通常の攪拌混合装置を用い、室温で2～24時間混合する。

【0016】このようにして得られた混合体の上記 γ -アルミナ粉末に対してジルコニウムアルコキシドをジルコニア換算量で0.01～10重量%の組成比となるように添加し、室温で10～36時間かけて反応させ、熟成させる。この反応工程において、 γ -アルミナ粉末とアルコキシドの親和性が高められ、大気中の水分による加水分解も一部起こる。

【0017】上記加水分解を完全に進行させるためには、上記熟成させたのち、これを蒸留水または蒸留水とエタノールからなる混合溶液に滴下し、室温で10～24時間保持する。

【0018】上記加水分解反応を終了したのち、濾過またはエバポレーション等により溶媒を除去し、さらに温度：100～150℃で乾燥させたのち、温度：900℃以上で焼成し、この焼成工程で γ -アルミナは α -アルミナに変態し、生成された水酸化ジルコニウムは脱水

してジルコニアとなり、 α -アルミナ粉末の表面にジルコニア膜が被覆した α -アルミナ-ジルコニア複合粉末が得られるのである。

【0019】上記製造法において原料粉末として、平均粒径：0.01～0.1 μ mの α -アルミナ粉末を使用した場合には、上記焼成工程における焼成温度は水酸化ジルコニウムが脱水してジルコニアになる温度：350～600℃で焼成すればよい。

【0020】この発明の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末の製造法で用いる金属アルコキシドの可溶性非水溶媒として、例えば、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類などを使用することができ、上記ジルコニウムアルコキシドとして、例えばジルコニウムテトラプロポキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、などを用いることができる。

【0021】 γ -アルミナ粉末または α -アルミナ粉末に上記非水溶媒を加えて混合した混合液に、従来のオキシ塩化ジルコニウムを加えても、PHの変動により γ -アルミナまたは α -アルミナ粒子表面のゼータ電位の影響を受け、 γ -アルミナまたは α -アルミナ粒子が凝集を起こすが、この発明ではPH変動の少ないジルコニウムアルコキシドを用いるために γ -アルミナ粉末および α -アルミナ粉末の凝集が発生せず、加水分解等の工程を組合せることにより、 γ -アルミナ粉末または α -アルミナ粉末の表面にジルコニアが均一にコーティングされ、平均粒径：0.03～0.2 μ mの微細な α -アルミナ-ジルコニア複合粉末を得ることができるのである。

【0022】この発明の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末は、通常の粉末冶金法により α -アルミナ-ジルコニア系セラミックを作ることができるが、上記 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末にTiC、TiCN、TiN、SiCなどの遷移金属の炭化物、窒化物、炭窒化物を添加し、混合して焼結し、セラミックスを製造してもよい。

【0023】

【実施例】この発明を実施例にもとづいてより具体的に説明する。

【0024】実施例1

平均粒径：0.05 μ mの γ -アルミナ粉末をエタノールに1：20（重量比）となるように添加し、5時間の高速強制攪拌を施すことによりエタノール中に分散させ、この分散溶液にジルコニウムテトラブトキシド（化学式：Zr（OC₄H₉）₄）を5重量%になるように混合し、24時間熟成させた。これを蒸留水に滴下することにより加水分解を完全に進行させ、反応生成物が分散した乳白色の溶液を得た。上記反応生成物の分散した溶液から溶媒を除去し、温度：130℃で乾燥した。この乾燥粉末をTEM観察したところ、 γ -アルミナ粉末粒子表面に綿状のジルコニウム水和物が均一にコーティ

ングされていた。

【0025】この乾燥粉末を1000℃、5時間保持の焼成を施すことにより γ -アルミナを α -アルミナに変態せしめ、 α -アルミナ表面にジルコニア膜が被覆している本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Aを得た。得られた本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Aの成分組成、ジルコニア平均膜厚および平均粒径を測定し、それらの測定値を表1に示した。

【0026】実施例2

平均粒径：0.1 μ mの γ -アルミナ粉末をブタノールに1：10（重量比）となるように添加し、10時間の高速強制攪拌を施すことによりブタノール中に分散させ、この分散溶液に、ジルコニウムテトラノソプロポキシド（化学式： $Zr(OC_3H_7)_4$ ）をブタノールに溶解させたものを1重量%となるように混合し、24時間熟成させた。これを蒸留水に滴下することにより加水分解を完全に進行させ、反応生成物が分散した乳白色の溶液を得た。上記反応生成物を実施例1と同様の操作を行うことにより、本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Bを得た。得られた本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Bの成分組成、ジルコニア平均膜厚および平均粒径を測定し、これらの測定値を表1に示した。

【0027】実施例3

平均粒径：0.01 μ mの γ -アルミナ粉末をエタノールに1：50（重量比）となるように添加し、3時間の高速強制攪拌を施すことによりエタノール中に分散させ、この分散溶液にジルコニウムテトラプロポキシド（化学式： $Zr(OC_4H_9)_4$ ）を10重量%になるように混合し、36時間熟成させた。これを蒸留水に滴下することにより加水分解を完全に進行させ、以下実施例1と同様の操作を行なうことにより、本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Cを得た。得られた本発明 α -アルミナ-ジルコニア粉末Cの成分組成、ジルコニア平均*

*膜厚および平均粒径を測定し、これらの測定値を表1に示した。

【0028】実施例4

平均粒径：0.2 μ mの α -アルミナ粉末をエタノールに1：10（重量比）となるように添加し、10時間の高速強制攪拌を施すことによりエタノール中に分散させ、この分散溶液にジルコニウムテトラプロポキシド（化学式： $Zr(OC_4H_9)_4$ ）を5重量%になるように混合し、24時間熟成させた。これを蒸留水に滴下することにより加水分解を完全に進行させ、乳白色の反応生成物が分散した溶液を得た。上記反応生成物の分散した溶液から溶媒を除去し、温度：100℃で乾燥したのちこの乾燥粉末を温度：500℃に10時間保持することにより、 α -アルミナ表面にジルコニア膜が被覆している本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Dを得た。得られた本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Dの成分組成、ジルコニア平均膜厚および平均粒径を測定し、それらの測定値を表1に示した。

【0029】従来例

一方、比較のために、平均粒径：0.05 μ mの γ -アルミナ粉末をエタノールに1：20（重量比）となるように添加し、5時間の高速攪拌を施すことによりエタノール中に分散させ、この分散溶液にオキシ塩化ジルコニウムを5重量%になるように混合し、尿素溶液を加えて加水分解し、溶媒を除去し、乾燥したのち、温度：1000℃で5時間保持することにより焼成し、従来 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Eを製造した。この従来 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Eの成分組成、ジルコニア分散状態および平均粒径を測定し、それらの測定値を表1に示した。

【0030】

【表1】

α -アルミナ -ジルコニア 複合粉末	成分組成		α -アルミナ -ジルコニア 複合粉末の 平均粒径 (μ m)	ジルコニア 平均膜厚 (μ m)
	アルミナ (重量%)	ジルコニア (重量%)		
本発明	A	95	5	0.06
	B	99	1	0.15
	C	90	10	0.03
	D	95	5	0.8
従来	E	95	5	5
				ジルコニア粒が分散して存在

【0031】表1に示された結果から、この発明の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末A～Dのジルコニアは、 α -アルミナ粉末の表面に膜として存在し、平均粒径も極めて小さいが、従来 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Eはジルコニアが分散して存在し、凝集しているために平均粒径が大きくなっていることがわかる。

【0032】実施例5

上記実施例1～4で作製した表1の本発明 α -アルミナ-ジルコニア粉末A～Dおよび従来例で作製した従来 α -アルミナ-ジルコニア粉末Eを用い、さらにこれらの粉末にTiC、TiCN、TiN、SiCなどを表2に示す割合で配合した混合粉末を用い、これら粉末をブレ

ス成形して圧粉体を作製し、これら圧粉体を冷間静水圧プレスにより緻密化させ、表2に示される温度でホットプレス法により焼結し、相対密度99%以上の緻密な α -アルミナ-ジルコニア系セラミックス焼結体1~10を得た。これら焼結体を、たて：3mm、横：4mm、長*

*さ：45mmの寸法に研摩して試験片を作製し、この試験片の抗折強度および破壊靱性値を測定し、これらの測定値を表2に示した。

【0033】

【表2】

種別		使用 α - アルミナ- ジルコ ニア粉末	添加物 ()内は 添加量を示す	焼結温度 ($^{\circ}\text{C}$)	抗折強度 (kg/mm^2)	破壊靱性 ($\text{MN}/\text{m}^{3/2}$)	
α - アル ミナ- ジル コ ニア セ ラ ミ ッ ク ス 焼 結 体	1	本 発 明	A	-	1325	300	7.2
	2		B	-	1350	285	7.5
	3		C	-	1300	280	8.1
	4		D	-	1300	270	7.0
	5		A	TiC (15vol%)	1825	260	8.2
	6		B	TiN (25vol%)	1400	240	8.0
	7		C	SiC (10vol%)	1350	255	6.3
	8	従 来	E	-	1450	130	4.2
	9		E	TiC (15vol%)	1550	150	4.0
	10		E	TiN (25vol%)	1650	140	4.8

【0034】表2に示された結果から、本発明 α -アルミナ-ジルコニア複合粉末A~Dを用いて作製した α -アルミナ-ジルコニア系セラミックス1~7は、従来の α -アルミナ-ジルコニア複合粉末Eを用いて作製した α -アルミナ-ジルコニア系セラミックス8~10に比べて、いずれも抗折強度および破壊靱性が優れていることがわかる。

【0035】

【発明の効果】この発明の製造方法で得られた α -アルミナ-ジルコニア粉末は粒度が非常に小さく、この粉末を焼結して得られた α -アルミナ-ジルコニア系セラミックスはいずれも高強度および高靱性を有し、これを切削工具として用いた場合に、一層の長寿命化を達成することができるなどの優れた効果を奏するものである。